

共水性ガスとその鉱床 (その6)

福田 理 (燃料部)
Osamu FUKUTA

2.3 共水性ガスの物理的性質

共水性ガスの主体をなすものは水溶性ガスであるがそれですら 従来いわれてきたように CH₄ だけの単一成分として扱ってよいものばかりとは限らない。そこで 本稿においては CH₄ 以外のものをかなり含むガスの扱いにも困らないように 気体一般の性質から順次述べることにしよう。

2.3.1 気体の定律

気体はきまった形および容積をもたず どのような器に閉じこめても そのなかの全空間にひろがって 一定の圧力を示す。そして 圧力 容積 および温度の間には 一定の関係が近似的に成立する。この関係はすべての気体に共通であって 気体の種類を問わない。この関係を表わすものを 通常気体の定律 (gas laws) と呼び ボイルの定律 (law of BOYLE) およびシャルルの定律 (law of CHARLES) の2つがある。

1) ボイルの定律

温度が一定であれば 気体の容積 (v) と圧力 (p) とは互いに逆比例する。これを表すには次のようにいろいろな方法がある。

$$\left. \begin{aligned} v &\propto \frac{1}{p} \\ pv &= \text{一定} \\ p_1v_1 &= p_2v_2 \end{aligned} \right\}$$

ある温度 (t) において p および v が上のような関係

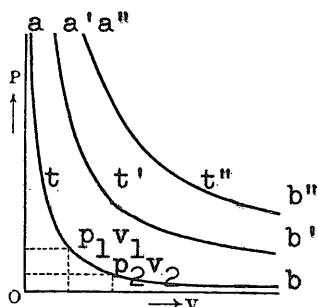


図58 ボイルの定律を示す

を有する点の軌跡を求めると 図58の ab のような双曲線となり p_1v_1 によって規定される図58の長方形の面積は p_2v_2 によって規定されるそれに等しい。温度 (t') が異なれば それに対応する $a'b'$ のような曲線となる。恒温における気体の性質を示すこのような曲線は恒温曲線 (isothermal curve) と呼ばれる。

2) シャールルの定律

圧力が一定であれば 気体の容積 (v) は 温度が 1°C 昇降するごとに 0°C における容積 (v_0) の $1/273.09$ を増減する。任意の温度 t °C における容積を v とすれば

$$\left. \begin{aligned} v &= v_0 \left(1 + \frac{t}{273.09} \right) \\ &= v_0(1 + at) \end{aligned} \right\}$$

ここに

$$a = 0.003662$$

であって これが気体に共通な膨脹係数 (expansion coefficient) である。

上の関係を図示すると 図59のようになる。この図からわかるように 気体の温度が -273.09°C になるとその容積は 0 となる。この温度を絶対0度といい これを表わした温度を絶対温度と呼ぶ。絶対温度 T を使うと シャールルの定律は次のように書き換えられる。

$$\frac{v}{v_0} = \frac{273.09 + t}{273.09} = \frac{T}{273.09}$$

すなわち 気体の容積は絶対温度に比例する。いいかえると ある気体の絶対温度 T のときの容積を v また絶対温度 T' のときの容積を v' とすると

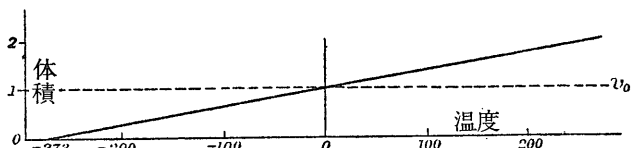


図59 シャールルの定律を示す (亀高・樫本 1942)

$$\frac{v}{v'} = \frac{T}{T'} \quad \therefore v'T' = vT$$

また ある気体の温度 圧力 および容積が
 i) 恒圧 ii) 恒温
 $[0^\circ p_0 v_0] \rightarrow [t^\circ p_0 v] \rightarrow [t^\circ p v_0]$
 の順序に変化したとすると
 $v = v_0(1+at)$

$$p_0 v = p v_0 \quad \therefore p = \frac{p_0 v}{v_0}$$

であるから

$$p = p_0(1+at)$$

すなわち 恒容下で温度を変えたときの圧力の変化は恒圧下で温度を変えたときの容積の変化と同じ関係を示す。いいかえると恒容下の気体の圧力は 温度が1°C 昇降するごとに 0°C における圧力の 1/273.09 を増減する。つまり 恒容下の気体の圧力は絶対温度に比例する。また 圧力係数 (pressure coefficient) も 0.003662となり これが膨脹係数に等しいことはいまでもない。

[補遺] 以上に述べた絶対温度 T は 摂氏温度 (Centigrade) 目盛によるもので °C に対して通常 °K で表わされる。Kはイギリスの物理学者 Lord KELVIN (WILLIAM T. K., 1824~1907) の頭文字をとったものである。これに対して 華氏温度 (Fahrenheit) 目盛による絶対温度は 通常 °R で表わされる。R はスコットランドの工学者・物理学者 RANKINE (WILLIAM JOHN MACQUORN R., 1820~1872) の頭文字をとったものである。華氏温度 °F と華氏絶対温度 (Fahrenheit absolute ランキンともいう) °R との関係は次に示すとおりである。

$$^\circ\text{F} + 459.58 = ^\circ\text{R}$$

ただし 上の式の459.58 は 459.6 または 460としても 実際問題として差支えない場合が多い。

3) 両定律の組合せ

(A) という状態の気体が (B) という状態に変る場合を2段階に分け考えると

$$(A) \text{ i) 恒温 ii) 恒圧 (B)} \\ [0^\circ p_0 v_0] \rightarrow [0^\circ p v_0'] \rightarrow [t^\circ p v]$$

のようになり これから次のような関係が導かれる。

$$p_0 v_0 = p v_0' \quad \therefore v_0' = \frac{p_0 v_0}{p}$$

$$v = v_0'(1+at) = \frac{p_0 v_0}{p}(1+at) \quad \therefore p v = p_0 v_0(1+at)$$

これは圧力と温度とが同時に変化した場合であってボイルの定律とシャルルの定律とを組合せたものにほか

表51 実在の気体の膨脹係数と圧力係数*

気 体	分子式	膨 脹 係 数	圧 力 係 数
水 素	H ₂	0.003662	0.003664
酸 素	O ₂	0.003673	0.003673
窒 素	N ₂	0.003671	0.003672
二酸化炭素	CO ₂	0.003724	0.003713
二酸化硫黄	SO ₂	0.003885	0.003844

* 0°C と 100°C との間の平均値

(亀高・樫木 1942)

ならない。天然ガスを扱う場合には いろいろな圧力および温度の下で測定した気体の容積を 標準状態(0°C 1気圧) のものに換算しなければならないことが多い。この場合には 上の最後の式を次のように変形して使えばよい。

$$v_0 = \frac{p v}{p_0(1+at)} = v \cdot \frac{p}{p_0} \cdot \frac{273.09}{273.09+t}$$

2.3.2 理想気体

ボイルの定律およびシャルルの定律に完全に従う仮想的な気体を理想気体 (ideal gas) または完全気体 (perfect gas) という。図60は実在の気体 (H₂ N₂ および CO₂) がボイルの定律からどのように偏倚するかを示したものである。しかし 実在の気体でも 圧力が小さくなるほど また温度が高くなるほど ボイルの定律の示すところに近づくものである。また 理想気体では膨脹係数と圧力係数とは等しいはずであるが 表51に示すように 実在の気体では一般に等しくない。

実在の気体が理想気体と異なる程度を調べ それに基づいて 実在の気体の膨脹係数から理想気体のそれを計算すると 0.00366180という数値が得られる。したがって 絶対0度は -273.09°C となるのである。

2.3.3 理想気体の状態方程式と気体恒数

先に述べたように

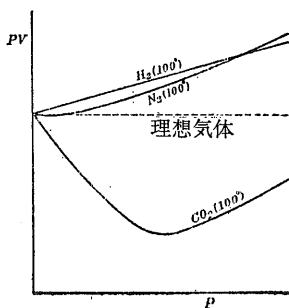


図60
 実在の気体と完全
 (理想) 気体
 (亀高・樫木 1942)

$$\left. \begin{aligned} v &= v_0(1+at) \\ \frac{v}{v_0} &= \frac{T}{273.09} \end{aligned} \right\}$$

であるから

$$(1+at) = \frac{T}{273.09}$$

これを使って

$$pv = p_0v_0(1+at)$$

という式を書き直すと

$$pv = \frac{p_0v_0}{273.09} T$$

となる。いま任意の気体の一定量を取りこれについてみると $p_0v_0/273.09$ はその気体に特有な一定値(恒数)となる。これを r で表すと上の式は次の形になる。

$$pv = rT$$

つまり任意の一定量の気体についてはその圧力と容積との積は絶対温度に比例する。一般にこの式は気体の圧力容積および温度の間の関係を示すものであって気体の特性方程式(characteristic equation)または状態方程式(Zustandsgleichung)と呼ばれる。

そして種々の気体の 1g 分子について上の式を当てはめてみるとすべて $p_0=1 \text{ atm}$ (気圧)において $v_0=22.412 \text{ l}$ であるから $p_0v_0/273.09$ はすべての気体を通じて一定の値となる。これを R とおきかっこの意味の pv を PV とすれば気体の特性方程式は次のようになる。

$$PV = RT$$

この式の R はどの気体にも共通な値をとる。これが気体恒数(gas constant)である。

圧力と容積の積 PV は圧力に逆って容積を変化させる 1つの仕事であるからそれを絶対温度で割った R は単位温度当りのエネルギーの単位で示される。そして稀薄な気体について測定すると 0°C すなわち

$$T = 273.09^\circ\text{K}$$

において P が 1 atm のとき 1g 分子の気体の容積は 22.412 l である。それ故単位として 1 atm および度を採用すると気体恒数 R の値は次のようになる。

$$R = \frac{1 \times 22.412}{273.09} = 0.08207$$

R は他の単位で表すこともできる。すなわち上の l の代りに cc をとると R は 82.07 となる。次に cc をそのままにして圧力の単位として dyne/cm^2 を採用すると次のように R は 8.316×10^7 と計算される。

$$1 \text{ atm} = 76 \times 13.596 = 1033.3 \text{ g/cm}^2$$

(水銀の比重)

$$= 1033.3 \times 980.6 = 1,013,250 \text{ dyne/cm}^2$$

(重力の加速度)

$$\therefore 1 \text{ l} \cdot \text{atm} = 1,013,250 \times 1,000 = 1.01325 \times 10^9 \text{ erg}$$

$$\therefore R = 1.01325 \times 10^9 \times 0.08207 = 8.316 \times 10^7$$

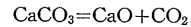
また 10^7 erg が 1 joule であるから

$$1 \text{ l} \cdot \text{atm} = 101.325 \text{ joule}$$

そして $4,186 \text{ joule}$ が 1 cal (カロリー) であるから

$$1 \text{ l} \cdot \text{atm} = 24.21 \text{ cal}$$

例を挙げて説明しよう。たとえば CaCO_3 (炭酸カルシウム) 1g 分子を 897°C に熱すると 1 atm の CO_2 (二酸化炭素) 1g 分子を発生する。



そして CaCO_3 も CaO もともに固体であってその容積はほとんど変化しない。ただ CO_2 が発生した分だけ容積を増して仕事をするのである。この仕事量は気体 1g 分子の PV すなわち RT に等しくなる。この関係はどの気体についても同じである。すなわち恒圧・恒温下で気体 1g 分子を発生するごとに

$$PV = RT$$

の仕事をする。

したがって気体恒数 $R = pv/T$ は気体 1g 分子を発生する仕事温度が 1°C 上がるごとに増加する割合を示している。そして先に述べたように 1 atm および $^\circ\text{C}$ を単位とした場合の R は 0.08207 であるから R を $\text{cal}/^\circ\text{C}$ で示すと

$$R = 0.08207 \times 24.21 = 1.987 \div 2$$

となる。すなわち 1g 分子の気体を発生する仕事は 1°C についておよそ 2 cal 増すことになる。上記の CO_2 の例について R を 2 として計算すると仕事 A は次のようになる。

$$A = RT = 2 \times (897 + 273.09) = 2340 \text{ cal}$$

一般に ng 分子の気体を生ずる際には nRT だけの

仕事をするというまでもない。

さて 以上におもにメートル法に準拠して 理想気体の特性方程式について論じてきた。しかし 石油・天然ガス・工業界では いまでもヤード・ポンド法が使われることも少ないので 次にこの点に関連することを簡単に述べておこう。それには一般に g 分子としてのみ理解されているモール (mole) またはモル (mol) の解説から始める必要がある。

もともと モルは分子量と数的に等しいある物質の質量のことである。したがって 分子量に g を付した g 分子は 正確にいえば g モル (g-mole) であるが わが国ではこれが g 分子と呼ばれている。また 質量の単位としてポンド (pound lb) を採用すると モルは lb モル (lb-mole) のこととなる。そして 1lb は 453.59 g であるから 1b モルは g モル (g 分子) の 453.59 倍もある。

理想気体の特性方程式は上に述べたようなもののモルについても成立する。しかし 採用された単位によって 気体恒数 R の値はもちろん変ってくる。モルとして lb モルを採用する場合には 圧力 容積 および温度の単位としては 一般にそれぞれ psia (lb/in²) ft³ および °R が採用されることが多い。BURTON (1957) によれば あらゆる気体 1lb モールが 60°F かつ 14.7 psia で占める容積は 379 ft³ である ということであるから この場合の気体恒数 R は 次のように 10.72 と計算される。

$$R = \frac{14.7 \times 379}{60 + 459.58} = 10.72$$

完全気体の特性方程式をもっとも一般的な形で示すと次のようになる。

$$PV = nRT$$

ここに n はモル数 (g モル lb モルなど) v は圧力 p (atm psia など) で温度 T (°K °R など) における容積 (1 ft³ など) また R は気体恒数である。

【例題】 あのとタンク内に 60°F 100 psia で 4lb のメタンが貯蔵されている。このタンクの容量を求めよ。メタンの分子量は

$$12.010 + 1.008 \times 4 = 16.042$$

であるから 求める容積は 次のようにして 13.89 ft³ と算出される。

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(4/16.042) \times 10.72 \times (459.58 + 60)}{100} = 13.89 \text{ (ft}^3\text{)}$$

2.3.4. 気体の分子運動説

固体が液化するとき 容積に大きな変化はないが 固体または液体が気化すると 容積が著しく大きくなることから考えると 気体においては その実質が分れ分れになれるものと想像される。この分れ分れになれる実質が気体の分子 (molecule) にほかならない。そして 気体はまた強く圧縮できるから 分子と分子との間の空間は 分子の大きさに比べて 遙かに大きいと考えられる。

また 静止した容器にあっても 気体はその底に集積することなく どんな形や大きさの容器にも一様に充満することから 気体の分子はあらゆる方向に向って常に直線運動しているものと考えられる。そして気体が示す圧力は その分子が容器の壁に衝突するために起る運動量の変化によって生ずると想像される。そして 恒温状態では 気体は終始一定の圧力を示すことから 気体の分子は衝突によって運動エネルギーを失わない完全弾性体であって その運動の速さは温度によって支配されるものと考えられる。もちろん 気体分子の間には相互に引力の作用はない とするのである。

以上に述べたことを要約すると 次のようになる。

- i) 気体分子が占有する空間は 気体の容積に対して無視できる。
- ii) 気体分子はあらゆる方向に絶えず直線運動をしている。
- iii) 気体分子は完全な弾性体である。
- iv) 気体分子は相互に引力を及ぼすことはない。

気体の分子について以上のような仮定をすることを気体の分子運動説 (kinetic theory of gases) といい それからボイルの定律をはじめ 気体に関するいくつかの近似的な法則を導くことができる。したがって もし理想気体があるとすれば その分子は上の 4 つの性質をもっているであろう。

2.3.5. アヴォガドロの仮説と恒数

1811年 イタリアの AVOGADRO (1776~1850) は 同温・同圧下で同容積のすべての気体は同数の分子を含む という仮説 (AVOGADRO'S HYPOTHESIS) を提出した。この仮説もまた気体の分子運動説から導かれる。そして 1モルの気体に含まれる分子の数は すべての気体について同じであって 1g 分子についてのそれをアヴォガドロの恒数 (AVOGADRO'S CONSTANT) と呼ぶ。

ここで 化学当量 (chemical equivalent) これに g を付けた g 当量 (gram equivalent) および関連事項の復習をしておこう。

ある物質の 1g 当量というのは 1.0080 g の水素と化

合し またはこれを置換するその物質の g 量のことである。ある物質が 1 価の元素の場合には これは 1g 原子でもある。この量はまた物質と電気との関係で表すこともできる。さて CGS 単位系における静電気量の単位 すなわち CGS 静電単位は 等量の陽電気をもつ 2 個の微小な物体が 真空中において 1 cm の距離にあり その間に作用する力が 1 dyne に等しいときにそれぞれの微小な物体がもつ電気量と定義されている。しかし これでは小さ過ぎるので 实用単位としてはその 3×10^9 倍のクーロン (coulomb) が使われている。これはまた 0.001118 g の銀を遊離させるのに必要な電気量でもある。

1.0080 g の水素 すなわち水素の 1g 原子は 常に 107.88 g (1g 原子) の銀で置換される。それ故 1g 当量に相当する電気量は

$$107.88 \div 0.001118 = 96494 \text{ (クーロン)}$$

となる。これは普通 96500クーロンとしてさし支えない。すなわち 物質の 1g 当量 (1 価の元素の 1g 原子) は 0.965×10^5 クーロンの電気量によって遊離させられる g 量である。たとえば 酸素 8g は水素 1.0080g と化合するが これは 0.965×10^5 クーロンの電気量によって遊離される量でもある。すなわち 酸素の g 当量である。これは原子量 16 の酸素が 2 価の元素であることも示している。また 一方からみると 電気の 0.965×10^5 クーロンは 電気そのものの化学当量を代表していることから これを 1 ファラデー (faraday) と呼び 一般に F で示されている。ファラデーは電気化学の創始者ともいべき英国の MICHEL FARADAY (1791~1867) の名を記念するものである。

以上の復習はアヴォガドロの恒数についての理解を深めていただくための伏線であった。

PERRIN (1908) はアヴォガドロの仮説が分散系にも適用できること実験によって明らかにした。また この実験は理想気体について分子運動説が正しいことを証明し かつアヴォガドロの恒数の算出法を与えるものでもあった。PERRIN が求めたアヴォガドロの恒数の値は 6.88×10^{23} であった。一方 SVEDBERG (1911) は拡散恒数がアヴォガドロの恒数を含む式で表されることを利用し 金の膠状液を用いて拡散の実験を行い その結果からアヴォガドロの恒数を 5.8×10^{23} と算出した。

PERRIN や SVEDBERG が行った実験がきわめて難しいものであることを考えると 両者が求めたアヴォガドロの恒数の値は むしろよくこれほど一致したものである。

しかし この重要な恒数のもっとも精密な値は電子の電荷から算出される。すなわち 1g 当量に相当する電気量 96494 クーロンを電子の電荷で割ると アヴォガドロの恒数が得られる。水素原子が陽子 1 個と電子 1 個とによって構成され 電子の電荷は陽子のそれに等しく 符号が反対であることから このようなアヴォガドロの恒数の求め方の原理は明らかであろう。

電子の電荷の精密な測定は 1913年から1917年にわたって MILLIKAN R. A. (1868~1953) によって行われた。これは微細な油滴を帯電させて その電荷を巧妙な方法で測定し それ等の間の電気量の公約数として 存在し得る最小の電気量 すなわち電子の荷電を求める方法である。MILLIKAN は条件をいろいろ変えて多くの実験を行った結果として 電子の荷電 e として次のような値を得た。

$$e = 4.774 \times 10^{-10} \text{ CGS 静電単位}$$

そして

$$96494 \text{ クーロン} = 28.9482 \times 10^{13} \text{ C.G.S. 静電単位}$$

であるから 次の計算によって アヴォガドロの恒数 N が得られる。

$$N = \frac{28.9482 \times 10^{13}}{4.774 \times 10^{-10}} = 6.064 \times 10^{23}$$

2.3.6 実在気体とファン・デル・ワールスの方程式

実在の気体はボイルの定律およびシャルルの定律に対して多少の偏差 (deviation) を示し 同一の気体にあつては 圧縮されるほどその偏差が増す。実在の気体分子は 分子運動説の仮定とは異なり その大きさおよび相互の引力が分子運動に影響を及ぼす。そして この影響は気体が圧縮されているほど大きくなる道理である。

実在の気体の分子は若干の大きさをもっているため 分子と容器の壁との衝突 または分子相互の衝突は 分子の中心が接触する前に起る。したがって 衝突の回数 は分子運動説に基づく計算値よりも多少増加し あたかも 容器の内容 すなわち気体の容積が減つたようになる。これを b とすると 1 モールについての気体の特性方程式

$$PV = RT$$

において v は $(v-b)$ で置き換えられる。すなわち b は気体分子の大きさに関する恒数であつて これはそれぞれの気体に特有な値を示す。

また 容器の壁に接する各分子は 分子相互の引力のため 多少内側へ引かれるもので その力の大きさは 1 個の分子についていうと 気体の密度に比例する。そ

して 壁に接する薄層の単位面積内にある分子の数は密度に比例する故 単位面積に作用する上記の力の合力は密度の自乗に比例するはずである。そのため 容器内部の気体の圧力は 気体が壁に及ぼす圧力よりも大くこの差は密度の自乗に比例する。したがってこれを a/V^2 と置けば 分子間に引力が作用しない場合の圧力 P は $(P+a/V^2)$ となるべきであろう。ここに a は分子間の引力に関する恒数であって これもまたそれぞれの気体に特有なものである。

以上のような考え方に立って VAN DER WAALS (1879) は気体の特性方程式を次のように改めた。

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

これがファン・デル・ワールスの方程式で 高压の気体についても実測の結果とよく合う。おもな実在の気体 1g 分子について求めた恒数 a および b の値は 表52 に示すとおりで 一般に b に比べて a の変化の幅はるかに大きい。

さて ファン・デル・ワールスの方程式は 気体の性質をどのように表わしているのだろうか。まず 容積がきわめて大きい すなわち非常に希薄な場合についてみると 上の方程式の左辺の第1因子においては P も a/V^2 も小さくなるが 後者が容積 V の自乗に反比例して小さくなるのに対して P はその一乗に反比例して変るはずである。したがって 容積が大きくなるほど a/V^2 は P に比べて小さくなり 遂には無視できるようになる。また 第2因子においては V が大きくなるほど b はこれに比べて無視できるようになる。このような場合には ファン・デル・ワールスの方程式は $PV=RT$ という簡単な形となる。すなわち 非常に希薄な気体は 理想気体にきわめて近い性質を示すに違いない。

2.3.7 気体の一般的性質

1) 比重

一般に 気体の比重は その分子量と空気の平均分子量との比を 後者を1として表わしたものをいう。空気の平均分子量は28.966である。

$$\text{気体の比重} = \frac{\text{気体の分子量}}{28.966}$$

また 混合気体の比重は 上のようにして各成分気体の比重を求めた後 次の例題のようにして計算される。

表52 おもな気体のVAN DER WAALSの恒数¹⁾

名 称	分子式	a ²⁾	b ³⁾
メ タ ン	CH ₄	2.253	0.04278
エ タ ン	C ₂ H ₆	5.489	0.06380
ブ ロ パ ン	C ₃ H ₈	0.8664	0.08445
n-ブ タ ン	C ₄ H ₁₀	14.47	0.1226
エ チ レ ン	C ₂ H ₄	4.471	0.05714
プ ロ ピ レ ン	C ₃ H ₆	8.379	0.08272
一 酸 化 炭 素	CO	1.485	0.03985
二 酸 化 炭 素	CO ₂	3.592	0.04267
硫 化 水 素	H ₂ S	4.431	0.04287
水 素	H ₂	0.2444	0.02661
酸 素	O ₂	1.360	0.03183
窒 素	N ₂	1.390	0.03913
ヘ リ ウ ム	He	0.03412	0.02370
ア ル ゴ ン	Ar	1.345	0.03219
水	H ₂ O	5.464	0.03049

$$1) \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

において P が atm また V が 1g 分子当りの l 数で示されている場合の a および b 。

$$2) \frac{l^2 \times \text{atm}}{(\text{g 分子})^2}$$

$$3) \frac{l}{(\text{g 分子})}$$

(Handbook of Chemistry 1939 による)

【例題】表53の左第1・第2欄に示す組成の都市ガス(5,000 kcal/Nm³)の比重を求めよ(東京ガス(株)資料 1963)。

表53 混合気体の比重の計算例

成 分	組 成 ④	分 子 量	比 重 ⑤	④×⑤
CO ₂	0.095	44.0	1.538	0.146
C ₂ H ₄	0.054	28.1	0.974	0.053
C ₃ H ₈	0.030	42.1	1.452	0.044
O ₂	0.016	32.0	1.105	0.018
CO	0.095	28.0	0.966	0.092
H ₂	0.286	2.0	0.069	0.020
CH ₄	0.246	16.0	0.553	0.136
N ₂	0.178	28.0	0.967	0.172
合 計	1.000			0.681

このように 求める混合気体の比重は0.681である

後からいろいろ出てくるように 天然ガスの比重は各種の図表を利用してその他のいろいろな性質を求めるのによく使われる。また 上の例題のようにして比重を求めるには 分析によって天然ガスの組成を知らなければならぬ。そこで 比重そのものを実験によって求めることもよく行われている。

定義から明らかなように 気体の比重はその与えられた容積の質量と 同温・同圧の状態で測定された同容積の乾燥空気との比である。これが実験によって気体比重を求める直接計量法の原理である。

入口と出口にストップコックのある空にした硝子管球の目方が 分析用天秤で決定される。次に 最初未知の気体 2 番目に乾燥空気で充たした硝子管球の目方が決定される。以上を同温・同圧の条件下で行い 簡単な減算で求められる未知の気体の目方を乾燥気体の目方で割ると 前者の比重が得られる。

このように気体の目方を直接計量する代りに ある気体中に宙におかれた密閉された硝子管球に働く気体の浮力をはかることもできる。この浮力は気体の密度に比例し またこの密度は圧力に比例するので 結局気体の浮力は圧力によって変ることになる。したがって 未知の気体の圧力および乾燥空気の圧力が 与えられた管球に同一の浮力を及ぼすように調整されるならば 両者の密度はそれぞれの圧力に逆比例するであろう。そして この場合の空気の圧力を P_{air} また気体の圧力を P_{gas} とすると 求める比重 S.G. は次の式で表わされる。

$$S.G. = P_{air} / P_{gas}$$

通常気体の浮力の測定には 図61に示すようなてこ台の上におかれた梁(ビーム) からなる器具が使われる。梁の一端には 他端の対重(釣合い錘)に比べて容積のはるかに大きい密封された硝子球がついている。こ

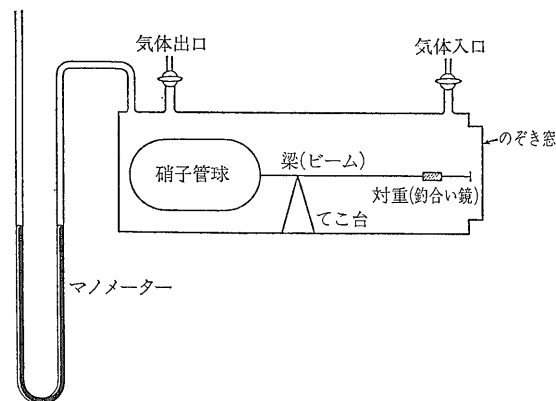


図61 気体比重測定用バランスの模式図 (BURCİK 1957)

の梁は外から内部を見るための窓のある気密の容器の中におかれる。容器の中の気体の圧力を変えることによって 梁をバランスさせることができる。容器の中の気体の圧力は 容器につけられたマンメーターで測定される。

このほかにも 小さな口 (orifice) を通して行われる気体の流出を利用して その密度を測定する方法がある。この流出の速度は気体密度の平方根に逆比例する。したがって 与えられた口を通して 同じ圧力下で 2 つの気体の同容積が流出するのに要する時間の比は 両気体の密度の平方根の比に等しい。両者の一方の気体が空気の場合には 次の式が成立つ。

$$\frac{t_{gas}}{t_{air}} = \sqrt{\frac{D_{gas}}{D_{air}}} = \sqrt{S.G.}$$

ここに t_{gas} } 同じ容積の気体および空気の流出時間
 t_{air} }
 D_{gas} 気体の密度
 D_{air} 空気の密度
 S. G. 気体の比重

この方法でガス比重を測定する器具が図62に示されている。底部に開口を また頂部に小さな口をもつ硝子管が 大きな硝子容器の中に固定されている。この容器は頂部近くまで水で満たされている。気体または空気が硝子管の頂部の 3 方向ストップコックから圧入され 水が気体または空気で飽和されるまで 硝子管の底から泡となって放出される。次いで 気体源が除かれ 硝子管内の気体は 圧力ヘッドを水が超えるまで 頂部の

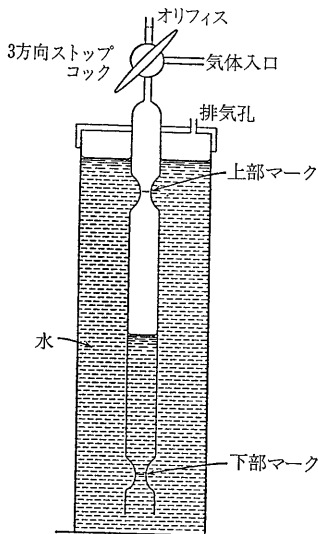


図62 流出法による気体比重測定装置の模式図 (BURCİK 1957)

口から抜かれる。水が硝子管内を上昇する際 硝子管に刻まれた2つのマークの間を通過する時間が記録される。

気体の比重を測定するこの簡単な方法は しばしば野外で使われる。しかし この方法で得られる比重はおよその値であり もっと正確な値が要求される場合には先に述べた計量技術の1つが使われる。この流出法は水蒸気で飽和された気体を使うので 無水気体の比重を得るには 補正が必要である。

2) モル分率および平均分子量

混合気体の組成は 各成分のモル分率 または容量分率として表わされるが 重量分率として表わされることもある。気体を理想気体とすると モル分率と容量分率とは等しくなる。

x_i をある成分 i のモル分率 また $n_1 n_2 n_3 \dots$ を各成分 1 2 3 ……のモル数とすると

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}$$

M を平均分子量 M_i を成分気体 i のそれぞれの分子量 また n_i を成分気体 i のそれぞれのモル分率とすると

$$M = M_1 \cdot n_1 + M_2 \cdot n_2 + \dots$$

【例題】 表54の左方に示す組成の空気 の平均分子量を求めよ。

表54 混合気体の平均分子量の計算例(その1)

成分	重量% ④	分子量 ⑤	④÷⑤	④÷⑤ ⑥	⑤・④÷⑥ ⑦
N ₂	75.57	28.01	2.698	0.78103	21.877
O ₂	23.09	32.00	0.723	0.20930	6.698
CO ₂	0.04	44.01	0.0009	0.00026	0.011
Ar ¹⁾	1.30	39.95	0.0325	0.00941	0.376
合計	100.00		3.4544	1.00000	28.962 ²⁾

1) 表54の空気組成はRAMSAY 1899 (津田 栄より) であるから本来 Ar ほかにすべきであるが それでは計算できないので Ar とした。

2) あくまでも本表の組成による計算値である。

【例題】 表55の左方に示す組成の空気 の平均分子量を求めよ。

表55 混合気体の平均分子量の計算例(その2)¹⁾

成分	容量% ④	分子量 ⑤	④×⑤ ⑥
N ₂	78.14	28.01	21.887
O ₂	20.89	32.00	6.685
CO ₂	0.03	44.01	0.0132
Ar ²⁾	0.94	39.95	0.3755
合計	100.00		28.961 ³⁾

1) 成分気体を理想気体とした場合。

2) 表54の 1) を参照されたい。

3) あくまでも本表の組成および 1) の仮定による計算値である。

3) 臨界現象

すべての気体は ある温度以下に保たれていないとそれを圧縮して液化することはできない。この限界の温度を臨界温度 (critical temperature T_c) という。また 臨界温度にある気体を液化するのに必要な最小圧力を臨界圧 (critical pressure P_c) という。気体の温度が臨界温度より下るほどこれを液化させるのに要する圧力は小さくすむ。さらに臨界状態における単位質量の気体の容積を臨界容積 (critical volume V_c) というが単位質量を指定するわずらわしさを避けるため その代りに 臨界比容積 (critical specific volume SV_c ft³/lb または cc/g) や臨界密度 (critical density D_c) が使われることが多い。表56はおもな気体の臨界恒数をまとめて示したものである。本表においては臨界比容積は ft³/lb で示されているがこれを cc/g に直すには 次のようにすればよい。

$$(cc/g) = \frac{(ft^3/lb) \times 28317}{453.59} = (ft^3/lb) \times 62.429$$

臨界温度 (T_c) および臨界圧 (P_c) によって定まる臨界状態では 気体と液体との区別がなく すべての性質が同一になる。臨界温度以下にある気体を蒸気 (vapor) またこれ以上の温度にある気体をガス (gas) と呼んで区別することもある。

4) 臨界状態の説明

VAN DER WAALS の方程式を展開すると次の形になる。

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0$$

この式に V についての3次方程式であるから 一般に V は3つの根をもつ。いま 1g の気体について考えるこ

表56 おもな気体の臨界恒数

名 称	分子式	臨 界 温 度		臨 界 圧		臨界比容積 ft ³ /lb ³	臨界密度 g/cc ³
		°F ¹⁾	°C ²⁾	psia ³⁾	atm ⁴⁾		
メタン	CH ₄	-116.5	-82.5	673.1	45.80	0.0993	0.1613
エタン	C ₂ H ₆	90.09	32.27	708.3	48.20	0.0787	0.2035
プロパン	C ₃ H ₈	206.26	96.81	617.4	42.01	0.0730	0.2194
n-ブタン	C ₄ H ₁₀	305.62	152.01	550.7	37.47	0.0704	0.2275
i-ブタン	C ₄ H ₁₀	274.96	134.98	529.1	36.00	0.0725	0.2209
エチレン	C ₂ H ₄	49.5	9.7	748	50.9	0.0728	0.22
プロピレン	C ₃ H ₆	378.1	92.3	661	45.0	—	—
一酸化炭素	CO	-218	-138.89	510	34.7	0.0515	0.3110
二酸化炭素	CO ₂	88.0	31.1	1073	73.01	0.0348	0.4603
硫化水素	H ₂ S	212.7	100.4	1306	88.87	—	—
空 気	—	-221.3	-140.7	547	37.22	0.0517	0.3098
水 素	H ₂	-339.8	-206.6	188	12.8	0.5168	0.0310
酸 素	O ₂	-181.8	-118.8	730	49.7	0.0373	0.4294
窒 素	N ₂	-232.8	-147.1	492	33.5	0.0515	0.3110
ヘリウム	He	-450.2	-267.9	33.2	2.26	0.2311	0.0693
アルゴン	Ar	-252	-122	705	48.0	0.0302	0.531
水	H ₂ O	705.4	374.1	3206	218.2	0.0400	0.4005

- 1) t°F=(9/5×t+32)°C
- 2) t°C=5/9×(t-32)°F
- 3) 1 psia (または psi)=0.068046 atm
- 4) 1 atm=14.6960 psia
- 5), 6) ft³=28,317cc (cm³) (1cc=0.000035315 ft³)
lb=453.59g (1g=0.00220463 lb)

であるから

$$\text{臨 界 比 容 積 (ft}^3/\text{lb)} = \frac{453.59}{(\text{g/cc}) \times 28,317} = 0.016018/(\text{g/cc})$$

$$\text{臨 界 密 度 (g/cc)} = \frac{453.59}{(\text{ft}^3/\text{lb}) \times 28,317} = 0.016018/(\text{ft}^3/\text{lb})$$

(石油鉱業便覧 1963 および Handbook of Chemistry, 1939 による)

とし 0°C 1 atm における 1g の容積を V の単位にとり また 圧力の単位を atm その気体の分子量を M とすると 標準状態においては次の関係が得られる。

$$1 - \left(b + \frac{R}{M} \times 273.09 \right) + a - ab = 0$$

$$\therefore \frac{R}{M} = \frac{(1+a)(1-b)}{273.09}$$

上に提案された単位を使うと この式の R は R/M となるから この式は次のように書き換えられる。

$$P = \frac{(1+a)(1-b)}{V-b} \cdot \frac{273.09+t}{273.09} - \frac{a}{V^2}$$

いま CO₂ について

$$a=0.00874 \quad b=0.0023$$

すなわち この単位を使うと VAN DER WAALS の方程式中の R を追出すことができる。また この方程式を P について解き T=273.09+t とおき直すと 次のようになる。

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{R(273.09+t)}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

とおき 13.1°C における V のそれぞれの値について P を計算すると 次のようになる。

V	P
0.02	37.74
0.015	44.21

0.010	49.6
0.008	48.5
0.006	42.3
0.005	41.1
0.0045	47.7
0.004	74.3
0.0036	137
0.003	534

(片山正夫 1929)

以上のような計算の結果を種々の温度について算出して図示したのが図63である。 そのうち 一番下側の曲線が 13.1°C の場合の恒温線である。 この表と対照しながらこの曲線をたどってみると Vの比較的大きな部分から約 0.01 に減ずるまでは Pは増加する。 この傾斜が下向きに転ずる点をBとする。 BからVが 0.005 に至るまでは Pは却って減少する。 この傾斜が上向きに転ずる点Dとすると Dを過ぎると Vの減少に伴ってPは急激に増加する。 そして 曲線BDの部分で切る水平線は 3点でこの曲線を切る。 すなわち1つのPの値について Vは3つの根をもつ。 このような曲線のなかで BDの部分は 圧力が増せば容積もまた増すことを示している。 このような物体は当然 不安定であろう。 すなわち 圧力を減ざると容積は収縮し また圧力を増すと 容積を増す という理解に苦しむ動きをすることになり このBDの部分の状態を実体として考え難い。 しかし この 13.1°C という温度のまま圧力を増し ある圧力に達すれば 恒圧の下で液化して 容積を小さくすることはできる。 すなわち 図63において ACE という直線に沿う変化なら考えられる。 そして 全部液化した後は 容積を僅かに変化させるにも大なる圧力の変化を要するため 図63の曲線は EF のように急傾斜となる。 そして ABの部分は液化の圧力よりも高圧にある気体の状態 すなわち過飽和の蒸気であり また EDの部分は気化の圧力よりも低圧にある液体の状態を示す という解釈がなり立つ。

6種の温度について計算した恒温線が それぞれ温度を付して図61に示されている。 本図にみられるように 液化の線が恒温線を切る3つの点の距離は 温度が上るにしたがって狭くなる。 すなわち 3つの根の値は次第に接近する。 そして 32.5°Cにおいて3つの根は一致する。 これ以上の温度においては 1つの圧力に対しては 1つのVの値があるだけである。 すなわち他の2根は虚数となる。 いま 種々の温度において平衡状態にある気体および液体の容積を表わす点を結ぶと図61において AKEのような非対称な山形の点線となる。

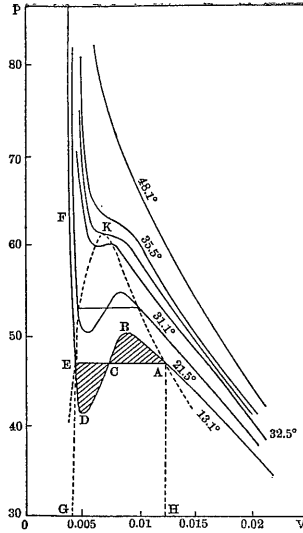


図63
二酸化炭素 (CO₂) の
恒温線
(片山 1929)

すなわち 低温度においては 気相と液相との容積の差は大きいが 温度が上るにつれて両者は接近し ついに K点においては気相と液相とは同じ容積と密度とを有することになる。 これが臨界点 (critical points) である。 臨界点においては 温度も 圧力も そして 1g 当りの容積も一定である。 すなわち その値は各物質に特有な恒数 すなわち臨界恒数 (critical constants) である。 これらをそれぞれ τ_0 π_0 および ϕ_0 とする。 臨界点においては Vの3つの根は一致するから 次の条件を生ずる。

$$(V - \phi_0)^3 = 0$$

すなわち $V^3 - 3\phi_0 V^2 + 3\phi_0^2 V - \phi_0^3 = 0$

いま 展開した VAN DER WAALS の方程式に τ_0 および π_0 を代入すると 次の方程式が得られる。

$$V^3 - \left(b + \frac{R\tau_0}{\pi_0}\right)V^2 + \frac{a}{\pi_0} V - \frac{ab}{\pi_0} = 0$$

上の2つの方程式はまったく同じものであるから 同次数の V の係数同志は等しくなり

$$\begin{cases} 3\phi_0 = b + \frac{R\tau_0}{\pi_0} \\ 3\phi_0^2 = \frac{a}{\pi_0} \\ \phi_0^3 = \frac{ab}{\pi_0} \end{cases}$$

という連立方程式が得られる。 これを ϕ_0 π_0 および τ_0 について解くと 次のようになる。

$$\phi_0 = 3b \quad \pi_0 = \frac{a}{27b^2} \quad \tau_0 = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{bR}$$

このように 臨界恒数 ϕ_0 π_0 および τ_0 の値は いずれも a b および R の値から算出される。CO₂ について この計算値と実測値とを対照させて示すと 次のようになる。

	臨界温度 (τ_0)	臨 界 圧 (π_0)	臨 界 容 (ϕ_0)
実 験 値	273.09+31°	73 atm	0.0066 l
計 算 値	273.09+32.5°	61 atm	0.0069 l

このように 臨界恒数の計算値は実験値にかなり近い値を示す。また 逆に臨界恒数から a b および R を計算することもできる。すなわち 上の連立方程式を a b および R について解けばよく その解は次のとおりである。

$$a = 3\pi_0\phi_0^2 \quad b = -\frac{\pi_0}{3} \quad R = \frac{8}{3} \cdot \frac{\pi_0\phi_0}{\tau_0}$$

液体および液化し易い気体については 実験によって臨界恒数を比較的容易に求めることができるので a および b の大体の値を求めるのに使われる。

5) 相 当 状 態

前項の終りに示した a b および R の値を VAN DER WAALS の方程式に代入すると 次のようになる。

$$\left(P + \frac{3\pi_0\phi_0^2}{V^2}\right)\left(V - \frac{\phi_0}{3}\right) = \frac{8}{3} \cdot \pi_0\phi_0 \frac{T}{\tau_0}$$

$$\therefore \left\{ \left(P + \frac{3\pi_0\phi_0^2}{V^2}\right) \div \pi_0 \right\} \left\{ \left(V - \frac{\phi_0}{3}\right) \div \frac{\phi_0}{3} \right\} = \frac{8}{3} \cdot \pi_0\phi_0 \frac{T}{\tau_0} \div \left(\pi_0 \times \frac{\phi_0}{3}\right)$$

$$\therefore \left\{ \frac{P}{\pi_0} + 3\left(\frac{\phi_0}{V}\right)^2 \right\} \left\{ 3\frac{V}{\phi_0} - 1 \right\} = 8\frac{T}{\tau_0}$$

いま 次のようにおく。

$$\tau = \frac{T}{\tau_0} \quad \pi = \frac{P}{\pi_0} \quad \phi = \frac{V}{\phi_0}$$

つまり 絶対温度を表すには その物質の臨界絶対温度を単位として測り その値を τ とする。同様に 臨界圧を単位として圧力を表し その値を π とする。また 容積を表すには臨界容を単位とし その値を ϕ とする。これらの値を上のに式に代入すると 次の式が得られる。

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi - 1) = 8\tau$$

このように表した気体の特性方程式を その気体の当換特性方程式 (reduced characteristic equation) といい τ π および ϕ を それぞれ当換温度 (reduced temperature) 当換圧 (reduced pressure) および当換容 (reduced volume) という。 τ π および ϕ は それぞれ Tr Pr および Vr で表されることも多い。上の式のなかには τ π および ϕ のほかに それぞれの物質について異なる恒数は 1 つも含まれていない。すなわち この3つの量の関係は どの物質についても同一である。いいかえると 2つの物質が同じ当換温度および当換圧を示せば その当換容も同じになる。このように 2つの物質が同じ τ π および ϕ を示す場合に 2つの物質は相当状態 (corresponding state) にある という。

これを図63について説明しておこう。図63における A-B-C-D-E-F のような恒温線は 物質により また温度によってちがった形をとる。しかし 圧力の単位としてそれぞれの物質の臨界圧をとり また容積の単位として臨界容をとって 種々の物質について恒温線を描くと温度がそれぞれの物質の臨界温度の同じ分数に当る線はたがいに重なり合う。

混合ガスの場合には 真の臨界点は使用できないので擬当換臨界状態 (pseudo-reduced critical state) が使われる。擬当換臨界温度 (pseudo-reduced critical temperature) pTr および擬当換臨界圧 (pseudo-reduced critical pressure) pPr は それぞれ次の式で定義される。なお これら用語中の臨界 (critical) は省略されることが多い。

$$\text{擬当換臨界温度: } pTr = \frac{T}{pTc}$$

$$\text{擬当換臨界圧: } pPr = \frac{P}{pPc}$$

ただし pTc および pPc は擬臨界状態 (pseudo-critical state) を示すもので 擬臨界温度 (pseudo-critical temperature) および擬臨界圧 (pseudo-critical pressure) と呼ばれ それぞれ次の式で定義される。

$$\text{擬 臨 界 温 度: } pTc = \sum_{i=1}^n y_i \cdot T_{ci}$$

$$\text{擬 臨 界 圧: } pPc = \sum_{i=1}^n y_i \cdot P_{ci}$$

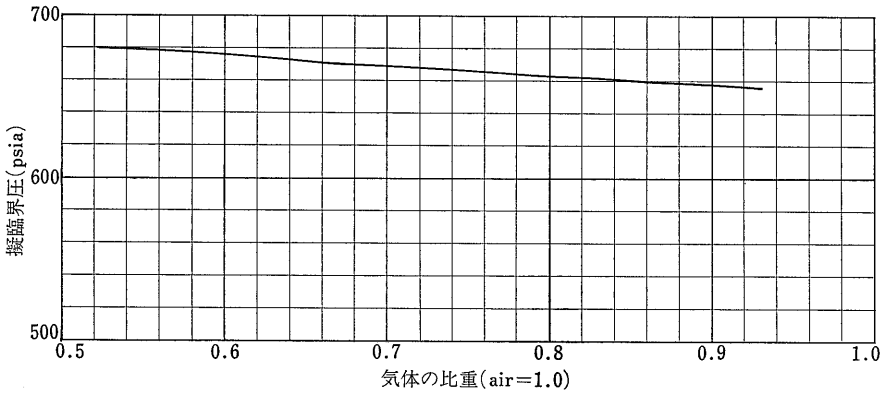


図64
物体の比重と擬臨界圧 (Psia) との関係 (BURCİK 1957 による; 一部省略)

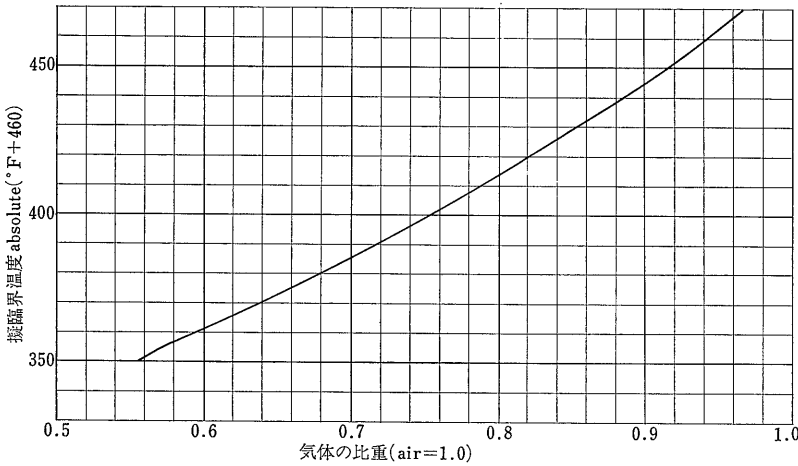


図65
気体の比重と擬臨界温度 (華氏絶対温度) との関係 (BURCİK 1957 による; 一部省略)

ここで T は温度 P は圧力 y_i は各成分のモル分率 T_{ci} は各成分の臨界温度 また P_{ci} は各成分の臨界圧である。

炭化水素からなる気体の性質は比重に対して比較的規則的に変化するので 天然ガスについて完全な分析結果がないときには ガス比重(空気=1)から擬臨界圧(図64)および擬臨界温度(図65)の大体の値を求めることがひろく行われている。図65の温度は華氏目盛による絶対温度で示されていることに注意されたい。

6) 圧縮係数

すでに述べたように n モルの完全気体に関する特性方程式は次のようになる。

$$PV = nRT$$

これに対して 一般の不完全気体の特性方程式は

$$PV = ZnRT$$

という形となる。この Z を圧縮係数 (compressibility factor) または Z 因子 (Z factor) と呼ぶ。これは実

験によって求められる係数で これを使うことにより上の方程式は特定の温度および圧力において正しく成立つようになる。完全(理想)気体については Z は1に等しい。不完全気体については 圧力および温度によって Z は1より大きいことも また小さいこともある。ある与えられた温度においては 図66に示すように Z は圧力の関数としてプロットされる。どの温度をとっても 類似の曲線が得られるであろう。この種の図表は 各種の炭化水素について 温度と圧力の関数として 使用に耐える Z を与える。メタン エタン およびプロパンに関する温度と圧力との関数としての Z は 図67 図68 および図69に与えられている。

ある気体について利用できるこのような図表がなくても Z の値をかなり正確に算出できる。それに使われるのが 当換温度および当換圧が等しい場合には すべての炭化水素は同じ Z の値をもつ という相当状態の法則である。この法則については すでに前節において別の形で述べてある。

図70には 炭化水素だけからなる気体の圧縮係数 Z が 当換温度 T_r および当換圧 P_r の関数として与えられて

いる。本図はすべての純粋な炭化水素ガスについて使える。図67~69を使い易くするために オクタン (C₈H₁₈) までの飽和炭化水素 および天然ガス中によくみられるその他の気体の臨界温度および臨界圧を °C °F

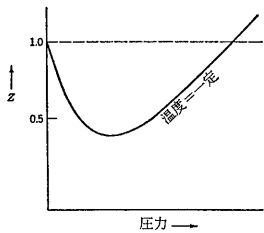


図66
温度が一定の場合の圧力と圧縮係数 Z との関係を示す模式図 (BURCİK 1957)

°R および psia の単位で示したのが表57である。

【例題】 145°F 1068 psia における 10 lb のエタンの容積を求めよ。

表57から エタンの臨界圧は712psia また臨界温度は549°Rである。したがって 当換圧 P_r および当換温度 T_r はそれぞれ次のように計算される。

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{1068}{712} = 1.50$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{460 + 145}{549} = 1.10$$

図68によれば この当換圧・当換温度における圧縮係数 Z は 0.460であるから 求める容積は次のように算出される。

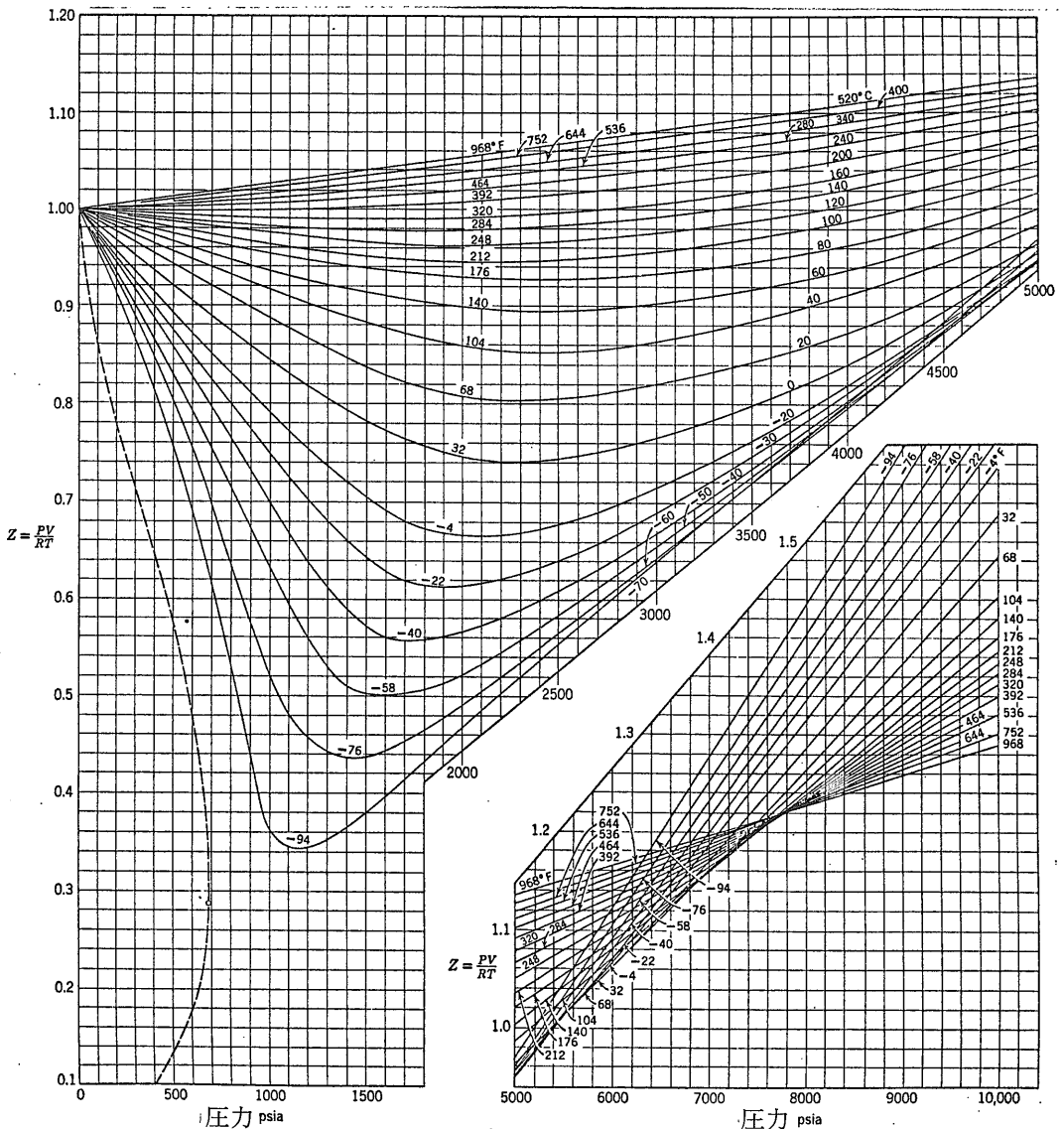


図67 圧力と温度の関数として示されたメタンの圧縮係数 Z (BURCİK 1957)

$$V = \frac{ZnRT}{P} = \frac{0.460 \times (10/30.07) \times 10.72 \times 460 + 145}{1068} = 0.930 \text{ ft}^3$$

なお 上の計算式における 10.72 は 圧力を psia 容積を ft³ また温度を °R で示した場合の気体恒数である。
 参考までに エタンを理想気体と考えたと Z はもちろん 1 であるから この容積は 2.024 ft³ となる。

この不完全気体に関する補正法は 混合気体にも拡張できるが それに使われるのが先に述べた擬臨界圧および擬臨界温度である。このような擬臨界値は単体気体の場合の臨界値とまったく同様に使われる。しかし

先に述べた相当状態の法則は近似的なものであるので 炭化水素からなる混合気体を扱う際には 図71のような実際の混合気体による実験資料から作られた Z 係数図表が使われる。

【例題】 16lb のメタンおよび 7½lb のエタンからなる混合気体の 0°F 1000 psia における Z を求めよ。(BURCİK 1957)。
 表57から知られるように この気体は約 11b モルのメタンと約 0.25 lb モルのエタンからなる。したがって メタンおよびエタンのモル分率はそれぞれ 0.80 および 0.20 である。そしてメタンの臨界圧は 673 psia であり またエタンのそれは 712 psia であるから 擬臨界圧は次のように計算される。
 $pP_c = 0.8 \times 673 + 0.2 \times 712 = 680 \text{ psia}$

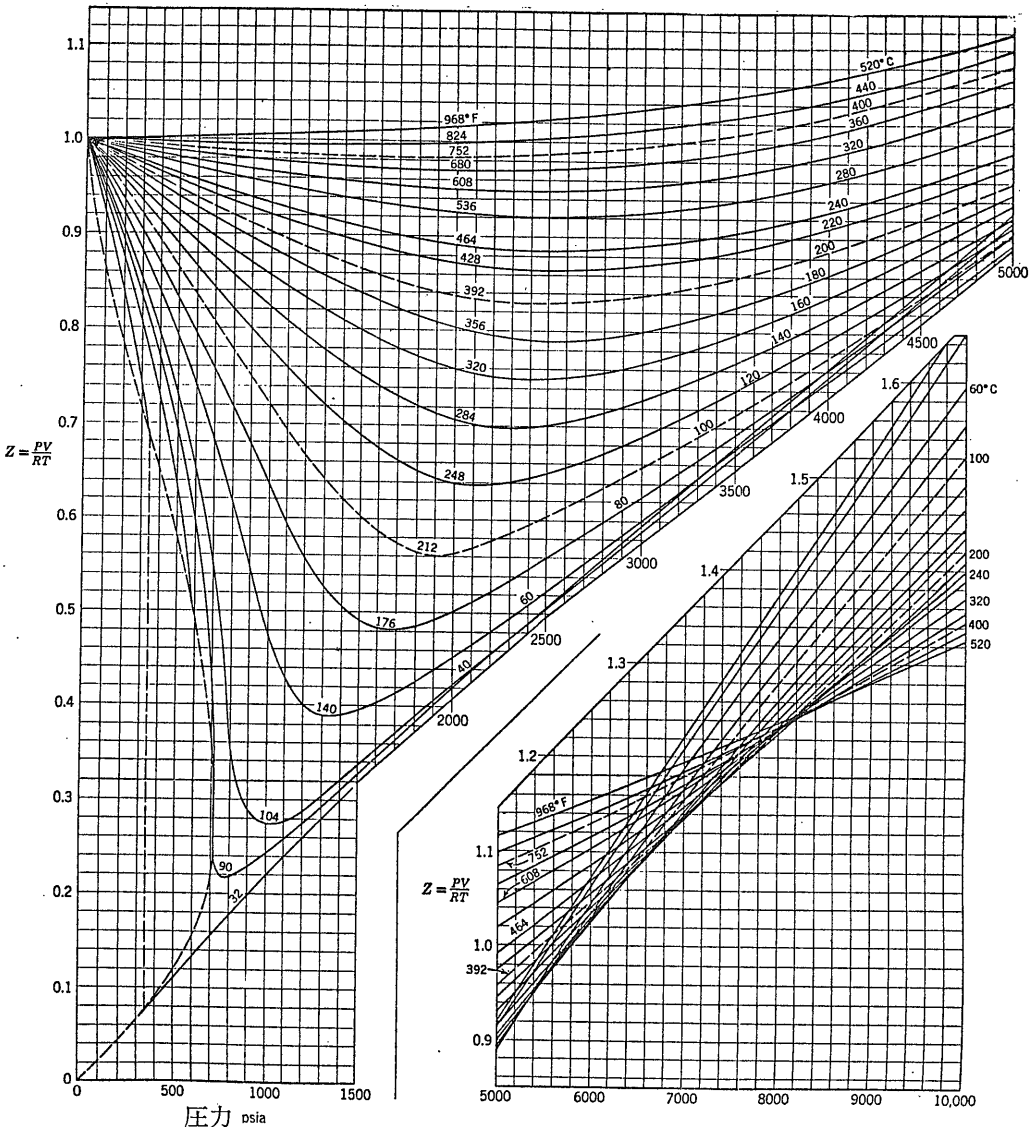


図68 圧力と温度の関数として示されたエタンの圧縮係数 z (BURCİK 1957)

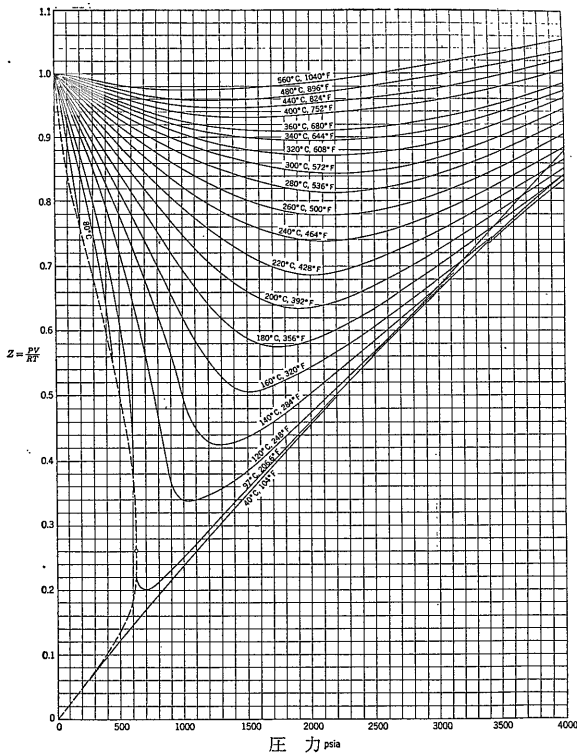


図69 圧力と温度の関数として示されたプロパンの圧縮係数 z (BURCİK 1957)

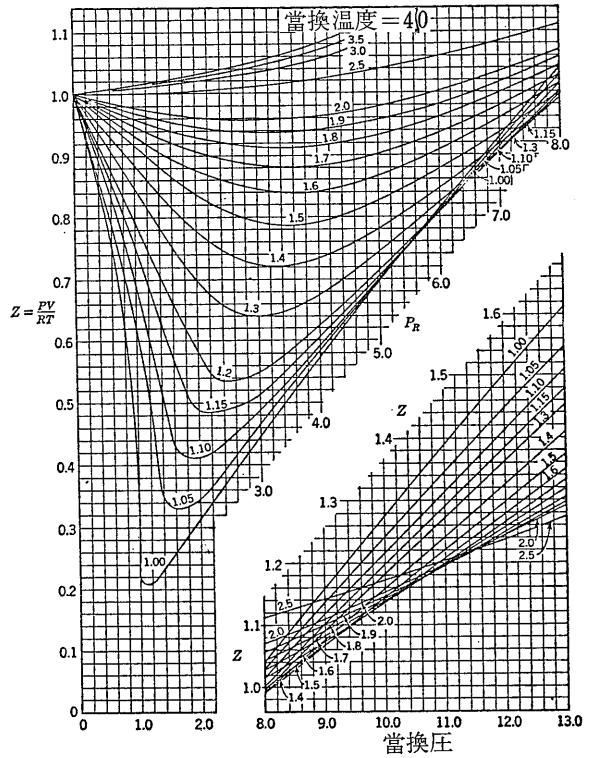


図70 当換圧および当換温度の関数として示された炭化水素ガスの圧縮係数 z (BURCİK 1957)

表57 おもな炭化水素その他の気体の臨界温度と臨界圧

物質	分子式	分子量	臨 界 温 度			臨 界 圧	
			°C	°F	°R ¹⁾	psia	atm
メタン	CH ₄	16.04	-82.2	-116	344	673	45.8
エタン	C ₂ H ₆	30.07	31.7	89	549	712	48.4
プロパン	C ₃ H ₈	44.09	96.7	206	666	617	42.0
n-ブタン	C ₄ H ₁₀	58.12	152.2	306	766	551	37.5
i-ブタン	C ₄ H ₁₀	58.12	133.3	272	732	544	37.0
n-ペンタン	C ₅ H ₁₂	72.15	196.7	386	846	485	33.0
i-ペンタン	C ₅ H ₁₂	72.15	187.8	370	830	483	32.9
n-ヘキサン	C ₆ H ₁₄	86.17	234.4	454	914	435	29.6
n-ヘプタン	C ₇ H ₁₆	100.20	266.7	512	972	397	27.0
n-オクタン	C ₈ H ₁₈	114.22	295.6	564	1024	362	24.6
二酸化炭素	CO ₂	44.01	31.1	88	548	1073	73.0
窒素	N ₂	28.02	-147.2	-233	227	492	33.5
硫化水素	H ₂ S	34.08	-100.6	213	673	1306	88.9

1) °R は °F で示した絶対温度で R=F+460

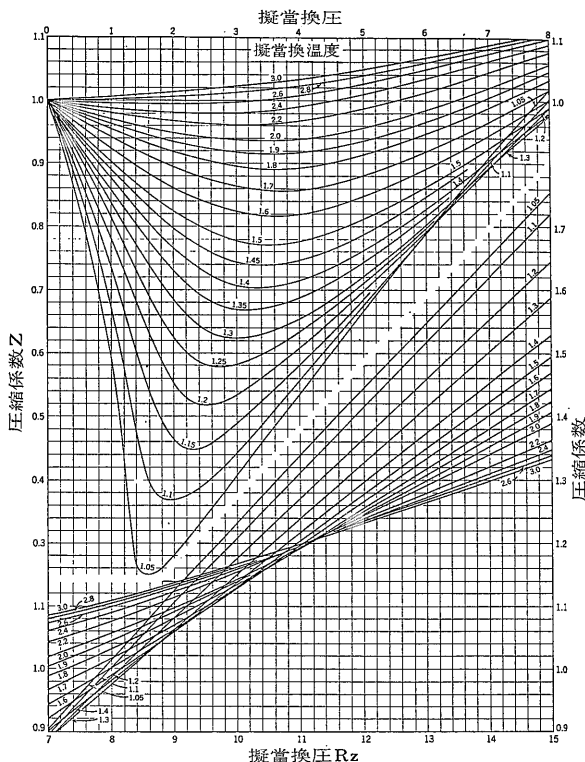


図71 擬當換圧および擬當換温度の関数として示された天然ガスの圧縮係数 z (BURCİK 1957)

同様に メタンの臨界温度は 344°R またエタンのそれは 549°R であるから 擬臨界温度は次のように計算される。

$$pT_c = 0.8 \times 344 + 0.2 \times 549 = 385.0^{\circ}\text{R}$$

したがって 擬當換圧および擬當換温度は次のように算出される。

$$pPr = \frac{P}{pP_c} = \frac{1000}{680.8} = 1.47$$

$$pTr = \frac{T}{pT_c} = \frac{460}{385} = 1.19$$

上の2つの値を使って図71から Z の値を求めると 0.645 となる。

上の方法を混合気体に適用するには その擬臨界値を計算するために その組成を知る必要がある。この組成が知られていない場合でも ガス比重が知られているならば Z の大体の値を求めることは可能である。擬臨界圧をガス比重の関数としてプロットすると 多数の気体について 点の大半は直線上に落ちることが知られて

いる。これは擬臨界温度についても同様である。このような関係を示す図表がすでに紹介した図64および図65である。しかし この方法は決して正確な数値を与えるものではなく 混合気体の組成が知られている場合には 使われてはならない。

〔例題〕 比重 0.800 のガスの 1390 psia 98°F における Z 因子を求めよ。(BURCİK 1957)

図64および図65から 擬臨界圧および擬臨界温度はそれぞれ 662 psia および 413°R と読みとれる。したがって 擬當換圧および擬當換温度はそれぞれ次のように算出される。

$$pPr = \frac{1390}{662} = 2.1 \quad pTr = \frac{460 + 98}{413} = 1.35$$

この2つの値を使って図69から求めた Z 因子は 0.72 である。

〔例題〕 温度 140°F で 1 ft^3 のタンクにたくわえられた 15 lb のエタンの圧力を求めよ (BURCİK 1957)。

$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{P \times 1}{0.5 \times 10.72 \times (460 + 140)} = 0.00031P$$

上の Z と P との関係を示す式を図66上にプロットすると 原点を通る勾配 0.00031 の直線となる。求める圧力はこの直線と 140°F における P に対する Z の曲線との交点によって与えられる。すなわち 求める圧力は 1265 psia であろう。

〔例題〕 擬臨界温度および擬臨界圧がそれぞれ 500°R および 700 psia の混合ガス 0.333 lb モルが 1 ft^3 のタンク内にあるときの圧力を求めよ (BURCİK 1957)。

$$pPr = \frac{460 + 190}{500} = 1.30$$

$$pPr = \frac{P}{700} \quad \text{または} \quad P = 700 pPr$$

$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{700 pPr \times 1}{0.333 \times 10.72 \times (460 + 190)} = 0.302 pPr$$

上の式 $Z = 0.302 pPr$ を図71上にプロットすると $pTr = 1.30$ における Z と pPr との関係を示す曲線を $pPr = 2.2$ のところで切る。したがって 求める圧力 P は

$$P = 2.2 \times 700 = 1540 \text{ psia}$$

である。